

<p>94-137252/17 A92 D25 E19 (A97 E37) DISP- 92.10.17 DISPO KOMMERZ AG *EP 593952-A1 92.10.17 92DE-U014065 (94.04.27) C11D 17/04 Product for releasing treatment compsn. in automatic washing and dishwashing machines - consists of bag of water-soluble film, e.g. polyvinyl alcohol, releasing its ingredients at partic. time during process (Ger) C94-063442 R(AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE) Addnl. Data: KRONWITTER C 93.09.29 93EP-115693</p>	<p>A(10-E9B, 12-D, 12-P2) D(11-B, 11-D1A) E(5-G3C, 5-T, 10-A7, 10-A13B2, 10-C2A, 10-D3A, 31-E, 31-H3, 31-K5E, 31-P5C 33-D)</p>
<p>Product for releasing treatment agent (A) in the wash liquor of an automatic washing or dishwashing machine comprises a bag with at least one (A)-contg. chamber having walls of water-soluble film. The water solubility of the film is such that (A) is released within the period up to the start of the final rinse, the time depending on nature of (A). Pref. the bag has a second chamber, inside the first, contg. a different (A). The solubilities of the films are different so that contents are released at different stages. <b>ADVANTAGE</b> These bags contain a precise amt. of (A); are simple and safe to handle, and release (A) at the correct time.</p>	<p>When polyvinyl alcohol (PVA) is used as film material, it does not generate foam; serves as an anti-redeposition agent, and is biodegradable and non-toxic. In this form (A) dissolves more rapidly than it does when tabletted. The bag may also release agents (esp. from the second chamber) which clean the machine itself. <b>PREFERRED DEVICE</b> In the two chambers, the films have different thickness and/or are made of different polymers or mixts. Pref. the films are of starch or opt. acetylated PVA; partic. the first chamber is made of cold-water soluble PVA, 40 microns thick, and the second of acetylated PVA, 100 microns thick. The bags may be joined together with an opt. perforated tear-off section between them. <b>PREFERRED COMPOSITION</b> The first chamber contains a granular, phosphate-free compsn. for automatic dishwashers contg. (by wt.): 25-60 (40-50)% amorphous Na disilicate (I) of <math>\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}</math> ratio 1.9-2.1:1; 10-40 (25-35)% <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>; 3-10 (4-8)% poly(acry- EP-593952-A+</p>

<p>late-maleate, 7.3) as Na salt; 3-10 (4-7)% Na gluconate; 5-25 (5-15)% Na percarbonate; 0-15 (3-7)% tetraacetyl ethylene diamine (TAED); 0-2 (0.2-0.5)% Na hydroxyethane-1,1-diphosphonate (HEDP); 0-5% mixt. of stabilised enzymes; 0-5% low-foaming, ionic or anionic surfactant. The second chamber contains a powdered, acidic, descaling agent, i.e. citric or sulphamic acids, urea phosphate, or other (in)organic acids or acidic salts. <b>EXAMPLE</b> A 40 micron thick PVA film bag contained 250g of a compsn. contg. 25% <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>; 33.7% Na disilicate; 5% acrylic acid/maleic anhydride copolymer; 5% Na gluconate; 15% Na percarbonate; 6% TAED; 0.3% HEDP; 2% each non-foaming surfactant, protease compsn. and amylase compsn. (10pp1251HWDwgNo0/0). SR:EP132792 EP236136 EP337568 EP414462</p>	<p>EP-593952-A</p>
---	--------------------



(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 593 952 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93115693.9**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 17/04**

(22) Anmeldetag: **29.09.93**

(30) Priorität: **17.10.92 DE 9214065 U**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.04.94 Patentblatt 94/17**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL PT SE**

(71) Anmelder: **DISPO-Kommerz AG**  
**Sonnhaldenstrasse 15**  
**CH-6331 Hünenberg/Zug(CH)**

(72) Erfinder: **Kronwitter, Christoph**  
**Rue de l'Industrie**  
**L-3895 Fœtz-Mondercange(LU)**

(74) Vertreter: **Becker, Maria, Dipl.-Phys.**  
**Auf dem Halgst 29**  
**D-70597 Stuttgart (DE)**

(54) **Produkt für die Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine.**

(57) Um einen portionierten Reiniger für Geschirrspülmaschinen bereitzustellen, der einfach und sicher handhabbar ist, wird ein Produkt zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine vorgeschlagen, das einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer umfaßt, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülens entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.

EP 0 593 952 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Produkt für die Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine in Form eines Beutels, der wenigstens eine ein Behandlungsmittel enthaltende Kammer umfaßt.

Konventionelle Reinigungsmittel für Geschirrspülmaschinen sind im Stand der Technik vielfach bekannt. Sie bestehen im wesentlichen aus den Komponenten Alkalitripolyphosphat, Alkalimetasilikat und Alkalicarbonat. Daneben sind organische Additive wie nicht schäumende Tenside, Polycarboxylate (Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit Maleinsäure), Chlorabspalter (z.B. Natriumdichlorisocyanurat) im Einsatz.

Neuere Entwicklungen zielen auf den Ersatz von Phosphat, um die Eutrophierung der Oberflächengewässer zu reduzieren.

Neben dieser ökologischen Seite ist auch die Toxikologie der verwendeten Reinigungsmittel von Bedeutung. Gesetzliche Maßnahmen führen dazu, daß hochalkalische Produkte ab 1991 in der BRD nur in kindergesicherten Verpackungen auf den Markt gebracht werden dürfen. Dies führte zur Entwicklung von Geschirreinigern mit verminderter Alkalität, um die Gefährdung des Verbrauchers, vor allem von Kindern, zu verringern, ohne andererseits das Müllproblem durch die aufwendigere Verpackung zu vergrößern. Gleichzeitig verzichten die neuen Reiniger auf Chlorverbindungen.

Derartige Reiniger werden nicht nur zur Reinigung des Geschirrs, sondern ebenso in größeren Mengen zur Grundreinigung und Entfettung der Spülmaschine selbst eingesetzt. Aufgrund der Tatsache jedoch, daß der zur Reinigung und Entfettung der Maschine eingesetzte Maschinenreiniger in größeren Mengen in die Geschirrspülmaschine gegeben wird, die nicht in die Dosierkammer gegeben werden können, muß der Maschinenreiniger in Pulverform in den Innenraum der Geschirrspülmaschine gegeben werden. Bei falscher Anwendung, wenn das Pulver gehäuft auf das in der Maschine befindliche Sieb geschüttet wurde, waren Verklumpungen des Pulvers in der Umwälzpumpe die Folge, und hohe Reparaturkosten wurden verursacht. Damit verbunden waren ebenfalls durch die pulverförmige Konsistenz Verstaubungen des Materials, die beim Einatmen zu einer Reizung der Atemwege führen.

Diese Nachteile können dadurch beseitigt werden, daß die lose geschütteten Pulver in Form von portionierten Wasch- oder Geschirreinigungsmitteln angeboten werden. Die portionierten Reiniger bieten gegenüber dem lose geschütteten Pulver einige Vorteile wie z.B. gleichbleibende Dosierung, keine oder weniger Staubbildung, kein oder geringerer Hautkontakt, kein oder geringeres Verklumpen sowie kein Verschütten von Pulver. Dabei werden zwei verschiedene Lösungswege beschritten.

Die pulverförmigen Bestandteile werden mit oder ohne spezielle Tablettierhilfsmittel zu Tabletten (Tabs) verpreßt. Es entstehen teilweise sehr harte Preßlinge, die deshalb auch als kindersicher bezeichnet werden, weil sie weniger leicht aufgenommen werden können als Pulver. Es bleibt jedoch insbesondere bei erhöhter Alkalität die Gefahr des Verätzens der Zunge bestehen. Derartige Reinigungsmittel in Tablettenform für Spül- oder Waschmaschinen sind beispielsweise in der DE-A-2926253, DE-A-4010524 und DE-A-4010533 beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit zur Bereitstellung von portionierten Reinigern ist durch die Verwendung von Portionsbeuteln gegeben. Ein derartiger Portionsbeutel ist beispielsweise in der DE-A-4011508 beschrieben, die ein Textilwaschmittel für eine Waschmaschine offenbart, wobei der Portionsbeutel aus unlöslichem wasserdurchlässigem Gewebe besteht. Dabei ist die Korngrößenverteilung des granulatformigen Inhalts so gewählt, daß die Maschenweite des Gewebes kleiner als die Korngröße ist. Das Produkt kann somit erst nach dem Auflösen durch eindringendes Wasser freigesetzt werden. In der FR-A-2616796 werden Portionsbeutel mit flüssigen Waschmitteln beschrieben.

Während die portionierten Waschmittel für die Waschmaschine meist direkt in die Trommel auf die Wäsche gegeben werden und dann ein Programm ohne Vorwäsche durchgeführt wird, liegen bei der Spülmaschine andere Voraussetzungen vor. Beutel aus unlöslichem Gewebe, wie sie für Waschpulver eingesetzt werden, sind für die Spülmaschine ungeeignet, da die Gefahr besteht, daß sich der Beutel in der Maschine, im Sieb oder auf dem Geschirr festsetzen und so einen einwandfreien Ablauf des Prozesses verhindern würde.

Wenn auch die oben genannten Reinigertabletten für die Spülmaschine die bereits erwähnten Vorteile von portionierten Reinigern aufweisen, so zeigen sie doch erhebliche Nachteile, die bei den gebräuchlichen Ausführungen noch unterschiedlich sind. Bei den Reinigertabletten ist zwischen den Tabs solcher Größe zu unterscheiden, die in die Dosierkammer der Maschine gegeben werden können, und solchen Reinigertabletten, die aufgrund ihrer Größe nur in den Besteckkorb oder in eigens dafür vorgesehene Halter eingebracht werden.

Beide Ausführungsformen der Reinigertabletten haben jedoch den Nachteil, daß die Tabletten eine verzögerte Löslichkeit besitzen, so daß sie erst langsam voll wirksam werden, wohingegen pulverförmige Reiniger eine hohe Lösegeschwindigkeit aufweisen. Bei Tabletten, die aufgrund der Größe in die Dosierkammer der Maschine gegeben werden können, fällt die Tablette normalerweise bei Öffnung der Dosier-

kammer ungehindert auf den Innenboden der Spülmaschine und löst sich dort nur langsam auf, da das Wasser dort nur wenig mechanische Energie aufbringt.

Tabletten, die aufgrund ihrer Größe nicht mehr in die Dosierkammer gegeben werden können, werden direkt in den Besteckkorb oder einen separaten Halter eingelegt. Dadurch wird ein Teil des Reinigers bereits im Vorspülgang aufgelöst. Das bedeutet, daß die Tablette so hart sein muß, daß nur wenig Substanz im Vorspülgang aufgelöst wird und die Hauptmenge im Hauptspülgang zur Verfügung steht. Dadurch erhöht sich jedoch die Gefahr einer Laugenverschleppung bis zur Klarspülung, da die genaue Einhaltung der Lösegeschwindigkeit der Tablette schwierig ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, einen portionierten Reiniger für die Geschirrspülmaschine bereitzustellen, der einfach und sicher handhabbar ist und die oben erwähnten Nachteile nicht mit sich bringt.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch Bereitstellung eines Produktes zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine, umfassend einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülvorgangs entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird. Dabei kann der erfindungsgemäße Beutel entsprechend seiner Größe, der je nach Verwendungszweck von 10 bis 500 g Behandlungsmittel enthalten kann, in die Dosierkammer oder in den Geschirrkorb gegeben werden.

Bei entsprechender Größe mit einem Inhalt bis ca. 25 g kann der Beutel wie ein Pulver oder Granulat von der Dosierkammer der Spülmaschine aufgenommen werden. Bei größeren Beuteln wird dieser in den Geschirrkorb gegeben. Durch Wahl des geeigneten Beutelmateri als kann die Wasserlöslichkeit beliebig gewählt werden, so daß das Behandlungsmittel zu Beginn des Waschprozesses im Vorspülgang oder während des Heißspülgangs freigesetzt wird. Als Beutelmateri als können hierbei wasserlösliche Folien auf Basis synthetischer oder natürlicher Polymere, wie Stärke, Polyvinylalkohol oder modifiziertem Polyvinylalkohol, die auch biologisch abbaubar sein können, verwendet werden. Bevorzugt ist hierbei die Verwendung von Polyvinylalkohol oder acetyliertem Polyvinylalkohol.

Überraschenderweise bringt hier die Verwendung von Polyvinylalkohol keine starke Schaumbildung mit sich, die üblicherweise in Spülmaschinen bei Umwälzung der Lauge auftritt und die eine ständige Zuführung der Reinigerlösung auf das Geschirr stark hemmt oder sogar unterbindet, da die Umwälzpumpe nur Luft oder Schaum ansaugt.

Bei dem erfindungsgemäßen Beutel mit Kammerwänden aus Polyvinylalkohol und einem Reiniger als Behandlungsmittel treten nach Auflösung des Beutels in der Spülmaschine keinerlei Schaumprobleme auf und der Druck der Laugenpumpe sinkt nicht ab, so daß die Mechanik der Spülmaschine nicht behindert wird. Dabei wird sogar die Schmutztragefähigkeit der Reinigerlösung in der Spülmaschine durch den Polyvinylalkohol unterstützt. Dieser synergistische Effekt wirkt sich vor allem bei der Entfernung von dispergierbarem Schmutz positiv aus.

Die Verwendung von Polyvinylalkohol als Folienmaterial ist auch aus dem Grund bevorzugt, da der Polyvinylalkohol der Folie in der Kläranlage vollständig biologisch abgebaut wird und vollkommen ungiftig ist. Dadurch wird bei gleichzeitiger Verwendung der oben erwähnten Reinigerzusammensetzung die umweltschonende Formulierung des portionierten Reinigers ökologisch stark aufgewertet. Gleichzeitig wird gegenüber einer Einzelverpackung von z.B. Tabletten der Abfall wesentlich reduziert und die Gefahren im Haushalt beim Umgang mit dem Reiniger ebenfalls minimiert.

Als bevorzugte Behandlungsmittel zur Reinigung von Geschirr wird dabei eine Zusammensetzung verwendet, die besteht aus

I

10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von größer als 1:1,

0 - 50 Gew.% Alkalicarbonat,

2 - 20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate, insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit anderen organischen Säuren oder Äthern, die Vinylgruppen enthalten,

0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,,

2 - 15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxverbindun-

gen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die im Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,

0 - 15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,

0 - 5 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,

0 - 5 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0,5 - 5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer Zusammensetzung, die besteht aus

II

25 - 60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9:1 bis 2,1:1,

10 - 40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat,

3 - 10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylatmaleinat (7:3) als Natriumsalz,

3 - 10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,

5 - 25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,

0 - 15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenhydriamin),

0 - 2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz,

0 - 5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0 - 5 Gew.% schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,

wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

Dabei dienen die Silikate und Carbonate als milde Alkalien zur Verbesserung der Schmutzentfernung durch Aufquellen, und die Silikate zusätzlich als Korrosionsschutz. Durch gezielte Wahl der Carbonate z.B. aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumsesquicarbonat und Natriumhydrogencarbonat bzw. Mischungen daraus läßt sich der pH-Wert des Reinigers zwischen ca. 9,5 und 11,5 einstellen und puffern.

Sowohl die genannten Polycarboxylate bzw. andere Polymere als auch die organischen Säuren bzw. deren Salze dienen vor allem zur Bindung der Wasserhärte, die trotz Ionenaustauscher immer noch in der Spülmaschine vorhanden sein kann. Auch das polymere Material des Beutels selbst trägt wie die anderen Polymeren zusätzlich zur Dispergierung von Feststoffen, wie z.B. Spinat-Partikeln, bei.

Das Bleichsystem besteht aus dem Aktivsauerstoff-Spender aus der Gruppe der Perverbindungen, dem Aktivator, wie z.B. TAED und dem Stabilisator, vorzugsweise aus der Gruppe der Phosphate. Allerdings kommen auch Stickstoffbasen als Komplexbildner für Eisen und Schwermetalle in Frage, die wie im Falle von Glycinabkömmlingen sogar biologisch abbaubar sind. Diese Stabilisatoren-Verbindungen verzögern den durch die Metallionen katalysierten Zerfall der Aktivsauerstoffverbindungen durch Komplexbildung der Metallionen. Im Falle von Polyvinylalkohol als Folienmaterial muß der Sauerstoffträger unbedingt borfrei sein, da die Borate mit dem Polyvinylalkohol zu schwerlöslichen Komplexen reagieren, was die Löslichkeit des Beutels negativ beeinflußt.

Die schaumarmen Tenside tragen durch ihre entschäumende Wirkung und die Solubilisierung von Fetten zur Reinigungsleistung bei. Die Enzyme wirken sehr spezifisch auf Speisereste. So werden durch die Amylase Stärkereste und durch die Protease Eiweißreste gezielt angegriffen. Da sie bereits in äußerst geringen Mengen starke Wirkung zeigen und biologisch abbaubar sind, tragen sie zur geringen Umweltbelastung des portionierten Reinigers bei. Gleiches gilt auch für die Lipase, die zur besseren Entfettung eingesetzt werden kann.

Um auch borhaltige Perverbindungen, wie z.B. Perborat, einsetzen zu können, wäre auch der Einsatz von Stärke oder modifizierter Stärke als Beutelmateriale möglich.

Wenn der erfindungsgemäße Beutel ein größeres Fassungsvermögen von ca. 250 g aufweist, kann das erfindungsgemäße Produkt geeigneterweise zur Reinigung und Entfettung der Maschine selbst verwendet werden. Dabei können als Reinigungsmittel die zuvor genannten Zusammensetzungen verwendet werden.

Selbstverständlich kann der erfindungsgemäße Beutel auch zur Reinigung von Waschmaschinen verwendet werden. Hier befreien die entkalkenden Behandlungsmittel vor allem die Heizelemente der Waschmaschine, wohingegen die alkalischen Reiniger die sogenannten Fettläuse entfernen. Letztere sind Ablagerungen aus Bestandteilen der Waschmittel, Fett und Härtebildnern des Wassers, die oftmals durch Unterdosierung der Waschmittel entstehen.



Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Produktes umfaßt das Produkt eine zweite, ein zweites Behandlungsmittel enthaltende Kammer, die der ersten Kammer über einen gemeinsamen Saum benachbart, von dieser getrennt oder in dieser enthalten sein kann. Der innere Beutel kann auch vollständig vom äußeren Beutel getrennt oder daran befestigt sein. Eine integrierte Konstruktion, erzeugt durch Falten, ist ebenso möglich. Entsprechend einer weiteren Möglichkeit kann die zweite Kammer in einer getrennten, zusätzlichen dritten Kammer, getrennt von der ersten Kammer vorliegen.

Zweckmäßigerweise sind die Wasserlöslichkeiten der Kammerwände der beiden Kammern derart unterschiedlich, daß die Auflösung der jeweiligen Kammerwand und die Freisetzung des darin enthaltenen Behandlungsmittels zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf des Reinigungsprozesses vor Beginn des Klarspülvorgangs erfolgt.

Die Wasserlöslichkeit der Kammerwände kann dadurch beispielsweise beeinflußt werden, daß die Kammerwände der beiden Kammern aus wasserlöslichem Folienmaterial mit unterschiedlichen Dicken und/oder aus unterschiedlichen Polymeren oder Mischungen davon bestehen. Dadurch kann beispielsweise erreicht werden, daß der Inhaltsstoff der ersten Kammer im Verlauf des mit kaltem Wasser durchgeführten Vorspülgangs und der Inhaltsstoff der zweiten Kammer erst im Verlauf des mit heißem Wasser durchgeführten eigentlichen Reinigungsschrittes freigesetzt werden. Das verwendete Folienmaterial kann dabei eine Dicke von 1 µm bis 2 mm besitzen.

Als Inhaltsstoff der ersten Kammer kann dann beispielsweise ein Entkalker eingesetzt werden, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Harnstoffphosphat- und Sulfaminsäure oder anderen festen anorganischen oder organischen Säuren bzw. sauren Salzen.

Zusätzlich wird bei der Formulierung mit der oben angegebenen Zusammensetzung in Folge der Alkalireduktion bei folgender Vorgehensweise jeglicher direkte Kontakt mit dem Reiniger vermieden. Dabei wird kein Staub freigesetzt und die Atemwege werden nicht gereizt.

Durch geeignete Wahl verschiedener wasserlöslicher Folien auf Basis modifizierten Polyvinyl-Alkohols kann demzufolge ein erfindungsgemäßes Produkt mit zwei Kammern bereitgestellt werden, wobei der Entkalker in der Kammer aus kaltwasserlöslicher Folie und der alkalische Grundreiniger in der Kammer aus heißwasserlöslicher Folie abgepackt ist. Bei einem Programmablauf der Spülmaschine wirkt dann im Vorspülgang der Entkalker, wogegen der alkalische Reiniger erst beim Aufheizen im Hauptspülgang seine Wirkung entfaltet. Bei dieser Arbeitsweise ist zur Reinigung und Entfettung der Geschirrspülmaschine nur ein Arbeitsgang notwendig. Ein entsprechendes Ergebnis läßt sich ebenso bei Verwendung von zwei getrennten Beuteln erzielen, die jeweils Kammern aus unterschiedlichen Folienmaterialien mit unterschiedlichen Inhaltsstoffen umfassen.

Als Kleber für das die Kammer bildende Folienmaterial können die üblicherweise auf diesem Gebiet verwendbaren wasserlöslichen Kleber verwendet werden. Als Beispiel eines geeigneten wasserempfindlichen Klebers ist Natriumcarboxymethylcellulose genannt.

Als eine weitere Ausführungsform wird ein erfindungsgemäßes Produkt bereitgestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der wenigstens eine Kammer umfassende Beutel mit einem oder mehreren, wenigstens eine Kammer umfassenden Beuteln über Folienbereiche verbunden ist, die zwischen benachbarten Beuteln Abrißbereiche aufweisen, die gegebenenfalls perforiert sein können und die eine Trennung der einzelnen Beutel voneinander erlauben. So ist dem Verbraucher eine einfache Portionierung der Menge des Behandlungsmittels möglich.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### 1) Maschinenreiniger

Die Rezeptur aus Beispiel II wird mit 250 g in Portionsbeutel aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol mit einer Wandstärke von 40 µm abgepackt. Die Alkalität des Reinigers ist so eingestellt, daß das Folienmaterial nicht beeinträchtigt wird. Eine Maschine mit starken Ablagerungen von Essensresten im Sieb der Umwälzpumpe wird wie folgt behandelt:

Zu Beginn des Hauptspülgangs ohne Spülgut wird die Maschine geöffnet und der originalverschlossene Beutel in den oberen Geschirrkorb gelegt. Nach dem Schließen wird das Wasser sofort wieder umgewälzt und der Beutelinhalt praktisch beim ersten Kontakt mit dem Wasser freigesetzt und gleichmäßig verteilt. Nach Beenden des Programms ist das Sieb wieder frei von Essensresten. Ein Parallelversuch mit dem gleichen Pulver, das unsachgemäß angehäuft direkt auf das Sieb geschüttet wird, führt dazu, daß der Reiniger sich in dem Ansaugschlauch der Umwälzpumpe verhärtet und eine Reparatur nötig wird.

2) Entkalker

Das gleiche Beutelmateriel wie in Beispiel 1) wird mit 250 g Citronensäure befüllt. Bei gleicher Vorgehensweise wie unter 1) werden Kalkablagerungen in der Maschine, vor allem auf den Heizstäben entfernt.

3) Kombinierte Packung

Beim Anschluß der Spülmaschine an Kaltwasser kann eine Kombipackung zum Einsatz gelangen, die aus verschiedenen Folien aufgebaut ist. Als Entkalker dient der Beutel aus 2). Der Reiniger wie unter 1) befindet sich in einem Beutel aus einem Polyvinylacetat, das nur teilweise zu Polyvinylalkohol umgesetzt ist. Dadurch kann die Wasserlöslichkeit beeinflusst werden. Der Grad der Umsetzung wird so gewählt, daß die Folie sich erst ab einer Temperatur von 45° bis 50°C vollständig auflöst. Die Wandstärke beträgt ca. 100 µm, damit der Beutel nicht vorzeitig aufplatzt und das Produkt freisetzt.

Eine Spülmaschine mit Essensresten im Sieb und Kalkablagerungen auf den Heizstäben wird wie folgt behandelt:

In den oberen Geschirrkorb werden die beiden getrennten Beutel (ein Entkalker und ein Reiniger) ungeöffnet nebeneinander gelegt. Danach wird ein 65°C-Programm mit Vorspülgang gewählt. Bei der eingesetzten Siemens Spülmaschine Typ Lady Plus 260 ist dies das Normalprogramm. Im Vorspülgang mit Kaltwasser (Zulauf ca. 17°C) löst sich der Beutel mit der Citronensäure auf und der Kalk auf den Heizstäben wird entfernt. Der Beutel mit dem alkalischen Reiniger wird dabei nur wenig angelöst. Die saure Lösung wird abgepumpt und frisches Wasser für den Hauptspülgang läuft ein. Nach Beginn des Umwälzens und Aufheizens öffnet sich der zweite Beutel mit dem Reiniger bei Erreichen von ca. 40° bis 50°C. Nun kann der alkalische Reiniger die Essensreste im Sieb angreifen. Ergebnis: In einem Arbeitsgang ist die Maschine entkalkt und von Essensresten gereinigt. Dies spart gegenüber getrennte Anwendung Wasser und Energie.

4) Geschirr-Reiniger

Beim Einsatz von Stärke als Beutelmateriel läßt sich vorteilhaft die Rezeptur I einsetzen, da das stabilere Perborat als Sauerstoffbleiche enthalten ist. Da ein Teil der Protease allerdings durch das Beutelmateriel aufgebraucht wird, ist die Entfernung der Haferflocken etwas schlechter. Wird bei Mischung I Polyvinylalkohol als Beutelmateriel verwendet, findet man schleimige Rückstände in der Maschine und auf dem Geschirr.

Die Leistung der Reiniger ist aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Rezeptur-Beispiele in Gewichtsprozent	I	II	III
Natriumcarbonat	30	25	-
Natriumsesquicarbonat		-	25
Natriumdisilikat	40,7	33,7	33,7
Copolymer Acrylsäure/ Maleinsäurehydrid	5	5	5



	Natriumgluconat	5	5	5
	Natriumpercarbonat	-	15	15
5	Natriumperborat Monohydrat	9	-	-
	TAED	4	6	6
	HEDP-Na-Salz	0,3	0,3	0,3
10	nichtschäumendes Tensid	2	2	2
	Enzymzubereitung Protease	2	2	2
	Enzymzubereitung Amylase	2	2	2
15	<u>Werte:</u>			
	pH-Wert			
	Gesamtalkali-gehalt			
	Reinigungsindex R(i)			
20	nach DIN 44990 gesamt:		4,25	4,30
	Haferflocken	3,75	4,42	3,98
	Hackfleisch	4,38	4,46	4,48
	Spinat	3,40	3,45	3,50
25	Tee	4,78	4,88	4,52

Zu den Versuchen ist anzumerken, daß die Reinigungsleistung der Formulierung I mit Beutel aus Stärke ermittelt wurde, die anderen mit Beuteln aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol. Die Dosierung betrug 25 g. Bei gleicher Dosierung wurde mit dem Referenz-Reiniger nach der Vorschrift DIN 44990 ein Reinigungsindex von 3,98 erreicht.

#### Patentansprüche

- 35 1. Produkt zur Freisetzung von Behandlungsmitteln in die Waschflüssigkeit einer automatischen Wasch- oder Geschirrspülmaschine umfassend einen Beutel mit wenigstens einer ein Behandlungsmittel enthaltenden Kammer, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülens entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.
- 40 2. Produkt nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der Beutel eine zweite, ein zweites Behandlungsmittel enthaltende Kammer umfaßt, wobei die Kammerwände aus wasserlöslichem Folienmaterial mit einer solchen Wasserlöslichkeit bestehen, daß das Behandlungsmittel innerhalb des Zeitraums bis zum Beginn des Klarspülvorgangs entsprechend der Art des Behandlungsmittels freigesetzt wird.
- 45 3. Produkt nach Anspruch 2 dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Beutelkammer sich innerhalb der ersten Beutelkammer befindet.
- 50 4. Produkt nach Anspruch 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserlöslichkeit des Folienmaterials der Kammerwände der beiden Kammern derart unterschiedlich ist, daß die Auflösung der jeweiligen Kammer und Freisetzung des darin enthaltenen Behandlungsmittels zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Verlauf des Reinigungsprozesses erfolgt.
- 55 5. Produkt nach Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß die Kammerwände der beiden Kammern aus wasserlöslichem Folienmaterial mit unterschiedlichen Dicken und/oder aus unterschiedlichen Polymeren oder Mischungen davon bestehen.

6. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Folienmaterial ausgewählt wird, aus der Gruppe, die besteht aus Stärke, Polyvinylalkohol, acetyliertem Polyvinylalkohol.
- 5 7. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel ein granuläres phosphatfreies Behandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus
  - 10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid von größer als 1:1,
  - 10 0-50 Gew.% Alkalicarbonat,
  - 2-20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit anderen organischen Säuren oder Äthern, die Vinylgruppen enthalten,
  - 0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,
  - 15 2-15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindungen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,
  - 0-15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,
  - 20 0-5 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,
  - 0-5 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen
  - 25 0,5 - 5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
8. Produkt nach Anspruch 7 dadurch gekennzeichnet, daß als Behandlungsmittel ein granuläres phosphatfreies Behandlungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus
  - 30 25-60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9:1 bis 2,1:1,
  - 10-40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat
  - 3-10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylatmaleinat (7:3) als Natriumsalz
  - 35 3-10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,
  - 5-25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,
  - 0-15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenethyldiamin),
  - 0-2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz
  - 40 0-5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen
  - 0-5 Gew.%, schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,
  - wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.
9. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass als Behandlungsmittel pulverförmiger, saurer Entkalker eingesetzt wird, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Sulfaminsäure, Harnstoffphosphat oder anderen festen anorganischen oder organischen Säuren oder sauren Salzen.
10. Produkt nach Anspruch 1 u.9, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammerwände aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol bestehen.
11. Produkt nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Beutel 2 Kammern umfasst, wobei die erste Kammer als Behandlungsmittel einen pulverförmigen sauren Entkalker, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Zitronensäure, Sulfaminsäure, Harnstoffphosphat oder anderen festen organischen oder anorganischen Säuren oder sauren Salzen, enthält und die zweite Kammer als Behandlungsmittel ein granuläres, phosphatfreies Behandlungsmittel für das Geschirrspülen mit einer Zusammensetzung enthält, die besteht aus
  - 10 - 70 Gew.% wasserlöslichem Alkalisilikat mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Alkalioxid

von grösser als 1:1,

0-50 Gew.% Alkalicarbonat,

2-20 Gew.% polymere Sequester bzw. Dispergatoren, vorzugsweise vom Typ der Polycarboxylate insbesondere Homopolymere der Acrylsäure oder Copolymere mit anderen organischen Säuren oder Ätzern, die Vinylgruppen enthalten,

0 - 40 Gew.% Alkalisalze von organischen Säuren mit sequestrierender Wirkung auf Calciumionen wie Polycarbonsäuren, insbesondere Zitronensäure oder aus Zucker fermentativ gewonnene Säuren, insbesondere Glukonsäure,

2-15 Gew.% eines borfreien Bleichmittels auf Sauerstoffbasis aus der Gruppe der Peroxoverbindungen oder Peroxohydrate oder Mischungen daraus, die in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen,

0-15 Gew.% eines Bleichaktivators aus der Gruppe von Verbindungen, die unter Einwirkung von Wasserstoffperoxid reaktive Persäuren, insbesondere Peressigsäure freisetzen,

0-15 Gew.% eines Alkalisalzes einer Phosphonsäure zur Stabilisierung des Bleichmittels bei der Lagerung,

0-15 Gew.% Enzyme oder Enzymgemische aus der Gruppe der Hydrolasen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0-5 Gew.% eines schwachschäumenden, nicht-ionischen oder anionischen Tensides, wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

12. Produkt nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als granuläres, phosphatfreies Behandlungsmittel eine Zusammensetzung eingesetzt wird, die besteht aus

25-60 Gew.%, insbesondere 40-50 Gew.%, amorphes Natriumdisilikat mit  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  von 1,9:1 bis 2,1:1,

10-40 Gew.%, insbesondere 25-35 Gew.%, Natriumcarbonat,

3-10 Gew.%, insbesondere 4-8 Gew.%, Polyacrylat-Maleinat (7:3) als Natriumsalz,

3-10 Gew.%, insbesondere 4-7 Gew.%, Natriumglukonat,

5-25 Gew.%, insbesondere 5-15 Gew.%, Natriumpercarbonat,

0-15 Gew.%, insbesondere 3-7 Gew.%, TAED (Tetraacetylenethyldiamin),

0-2 Gew.%, insbesondere 0,2-0,5 Gew.%, HEDP (Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure) als Natriumsalz,

0-5 Gew.% Mischung aus stabilisierten Enzymen, insbesondere Proteasen, Amylasen und Lipasen,

0-5 Gew.%, schwachschäumende, ionische oder anionische Tenside,

wobei die Summe der einzelnen Komponenten 100 Gew.% beträgt.

13. Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigstens eine Kammer umfassende Beutel mit einem oder mehreren, wenigstens eine Kammer umfassenden Beuteln über Folienbereiche verbunden ist, die zwischen benachbarten Beuteln Abrissbereiche aufweisen, die gegebenenfalls perforiert sein können und die eine Trennung der einzelnen Beutel voneinander erlauben.

14. Produkt nach Anspruch 1, 2 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Kammerwände aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol mit einer Wandstärke von ca. 40  $\mu\text{m}$  bestehen und das Behandlungsmittel ein Reinigungsmittel nach Anspruch 8 ist,

15. Produkt nach einem der Ansprüche 1, 2, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände der ersten Kammer aus kaltwasserlöslichem Polyvinylalkohol und die Wände der zweiten Kammer aus Polyvinylacetat mit einer Wandstärke von ca. 100  $\mu\text{m}$  bestehen.

16. Produkt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Wände der Kammern aus Stärke bestehen.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 93115693.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
X	<u>EP - A - 0 414 462</u> (UNILEVER) * Seite 11, Zeile 53 - Seite 14, Zeile 40; Anspruch 13; Fig. *	1-6, 13	C 11 D 17/04
Y	--	7, 8, 11, 12	
Y	<u>EP - A - 0 132 792</u> (DISPO) * Beispiele 1-3 *	7, 8, 11, 12	
X	<u>EP - A - 0 337 568</u> (COLGATE-PALOLIVE) * Ansprüche 1-3; Fig. 1 *	1-6, 13	
A	<u>EP - A - 0 236 136</u> (UNILEVER) * Ansprüche; Fig. *	1-6, 13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 11 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>WIEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>19-11-1993</b>	Prüfer <b>SEIRAFI</b>
<b>KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			